



## 問題16. 鉄の化学

生物学や生化学だけでなく、歴史、政治、技術においても、鉄は周期表の中で最も重要な元素の1つである。この問題では、物理化学の観点から鉄の化学を考える。

まず、鉄の酸化状態について詳細に検討しよう。

16.1 鉄化学種についてpH 0におけるラティマー図を描け。次の標準酸化還元電位を用いよ。

$E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Fe}^{3+}) = 1.90 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ 。  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  の対についての酸化還元電位も計算し、図に書き加えよ。

16.2 鉄のそれぞれの酸化状態における電位を求め、フロスト図にプロットせよ。pH = 0において  $\text{FeO}_4^{2-}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の混合物は自発的に反応するか判断せよ。

もう1つよく使われる酸化還元平衡（と酸塩基平衡）のプロットがプールベ図である。プールベ図はそれぞれの酸化還元電位のpH依存性を示している。もっと深くこの問題について考えてみよう。

簡単のために、必ずしも現実に即してはいないが活量を平衡濃度に置き換える。電位の単位はボルトで表す。文章中や反応式で、カチオン性化学種は配位圏にある水分子を無視して表記している。つまり、 $\text{Fe}^{2+}$  は  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+}$  は  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$  を指している。よって、たとえば  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  は固体の水酸化鉄(III)と考えてはならず、溶解した中性の  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  錯体を示している。

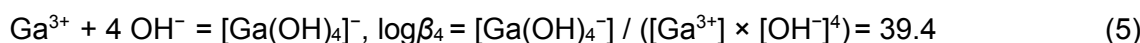
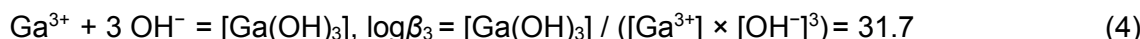
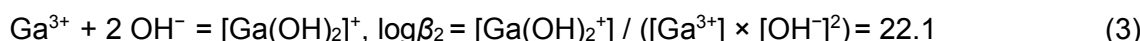
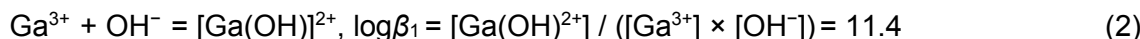
**プールベ図上のそれぞれの直線は、平衡に関係する両方の化学種の活量（濃度）が等しいという仮定に基づいて求められている。**

(a) 酸化還元平衡のみが考慮されるならば、対応するプロットは水平な直線となる（図1a）典型的な例は  $\text{Ti}^+/\text{Ti}$  の酸化還元対で、 $E^\circ = -0.34 \text{ V}$  である（pHが0から12の範囲よりも塩基性の溶液中ではヒドロキソ錯体が形成される）。対応する直線の数式は式(1)のように単純である。

**直線a**  $\text{Ti}^+$  と  $\text{Ti}(\text{s})$  の活量が等しくなる、つまり  $a(\text{Ti}, \text{s})/[\text{Ti}^+] = 1$  となる電位

$$(\text{Ti}^+/\text{Ti}): E = E^\circ - (0.059/n) \log(a(\text{Ti}, \text{s})/[\text{Ti}^+]) = -0.34 - 0 = -0.34 \text{ V} \quad (1)$$

(b) プロトン性の過程（例：加水分解）のみが起こる（指定した電位の範囲では酸化還元反応の寄与がない）系に対して同じ考え方を適用すると、鉛直な直線が導かれる。（図1b）。たとえば、 $\text{Ga}^{3+}$  イオンの段階的な加水分解は4つのヒドロキソ化学種の全安定度定数に従って起こる（式(2)–(5)）。



結果の表式(6)–(9)は次のように導出、計算することができる。

**直線b**  $\text{Ga}^{3+}$  と  $[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$  の濃度が等しくなるpH、すなわち  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  が  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  となる際の  $\text{p}K_a$  を用いて  $\text{pH} = \text{p}K_a$  と表されるpH :

$$(\text{Ga}^{3+}/[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}): \text{pH} = \text{p}K_w - \log \beta_1 = 14.0 - 11.4 = 2.6; \quad (6)$$



あとは同様に、

直線c ( $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^{2+} / [\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_2 + \log\beta_1 = 14.0 - 22.1 + 11.4 = 3.3 \quad (7)$$

直線d ( $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+ / [\text{Ga}(\text{OH})_3]$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_3 + \log\beta_2 = 14.0 - 31.7 + 22.1 = 4.4 \quad (8)$$

直線e ( $[\text{Ga}(\text{OH})_3] / [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_4 + \log\beta_3 = 14.0 - 39.4 + 31.7 = 6.3 \quad (9)$$

- (c) 酸化還元平衡と酸塩基平衡の両方が関与している場合、対応する直線は傾きをもつ。よく用いられる1つの例が酸素の還元(10)と水和したプロトンの還元(11)である。これらを図1cに示した。直線f (12)とg (13)を解析的に表現すると傾きが等しい、すなわち2つの直線は平行である。また、この2直線は水の還元による $\text{H}_2(\text{g})$ の生成と酸化による $\text{O}_2(\text{g})$ の生成の2つの酸化還元反応に対する水の安定領域を規定している。



直線f ( $\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ):

$$E = E^\circ - (0.059 / n) \times \log[a^2(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) / (a(\text{O}_2, \text{g}) \times [\text{H}^+]^4)] = 1.23 - 0.059 \times \text{pH} \quad (12)$$

直線g ( $\text{H}^+ / \text{H}_2$ ):

$$E = E^\circ - (0.059 / n) \times \log[a(\text{H}_2, \text{g}) / [\text{H}^+]^2] = -0.059 \times \text{pH} \quad (13)$$

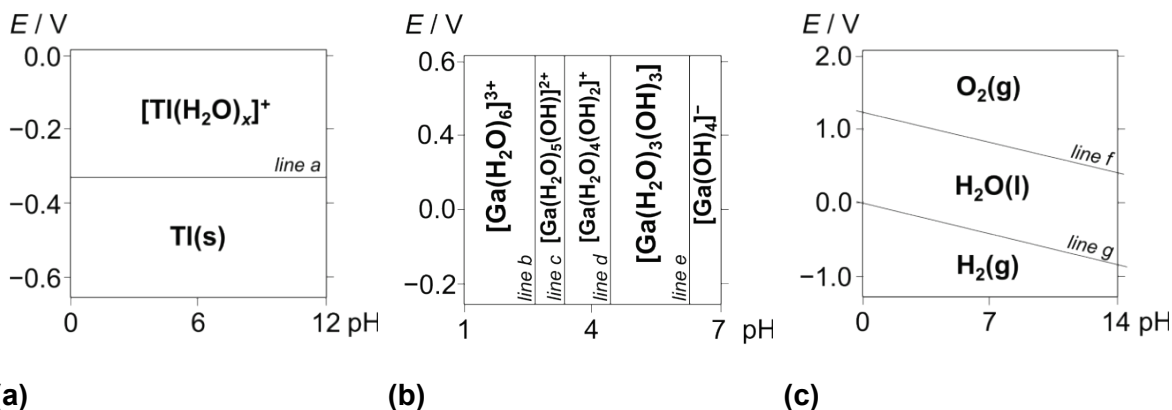


図 1. (a)Ti/TI 系、(b) $\text{Ga}^{3+}/[\text{Ga}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ 系、(c) $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 系のプールベ図 (line : 直線)

では、鉄の化学へ話を戻そう。

16.3 全ての鉄化学種についてプールベ図を作成するのは非常に骨が折れる。そこで、pH 0から14の間のプールベ図の概略を図2に示した。これでも鉄金属と溶解鉄化学種について十分に使うことができる。

- 全ての直線が図中を細かく分割している。図2でそれぞれの領域がどの化学種に対応するかを推定し、図に答えを書き込め。
- 表1のデータと16.1のデータを用いて、水平な直線11と17、鉛直な直線2と5の条件を導出して書け。

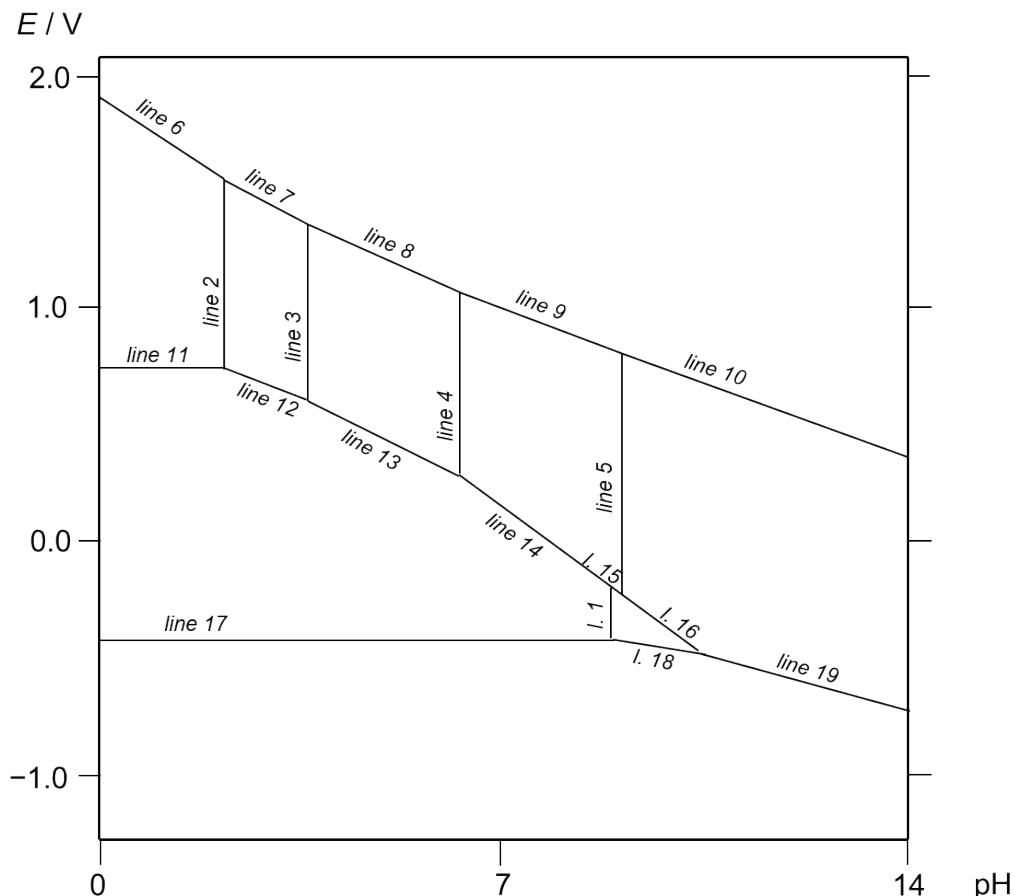


図2. 金属鉄と水に溶解する鉄化学種に関するプールベ図

表1: 鉄(II)/鉄(III)ヒドロキシ錯体の全安定度定数 $\beta_n$

	$\log \beta_n (\text{Fe}^{2+} + n \text{OH}^-)$	$\log \beta_n (\text{Fe}^{3+} + n \text{OH}^-)$
$n = 1$	4.5	11.8
$n = 2$	–	22.3
$n = 3$	–	30.0
$n = 4$	–	34.4

- c) 傾きを持つ直線の例として、直線6の式を求めて直線2と直線7との交点の座標[pH, E]を決定せよ。
- d) 鉄酸(VI)イオンは酸素よりも強い酸化剤であり（図1cの直線fと図2の鉄酸イオンの安定領域を比較せよ）、そのため $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeO}_4^{2-}/[\text{Fe}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ の電位が同程度になる強塩基性領域でのみ安定である。ゆえに、一般には鉄酸イオンは水溶液中で不安定であり、水を酸化して酸素を生成する。鉄酸イオンを合成する方法を提案せよ。対応する反応式を書け。

鉄(III)化合物は鉄(II)化合物よりも加水分解を受けやすいことが一般に知られている。

16.4 プールベ図（図2）に含まれるすべての化学種についてイオンの大きさと表面電荷密度の観点から考察し、どの配位子がそれぞれの中心金属イオンに最も適しているか説明せよ。



熱力学的、速度論的、分光学的、磁気的特性は各化学種の電子構造に深く関係している。鉄はd-ブロック金属なので、結晶場理論や配位子場理論が状態を理解するのに役立つ。分裂したd軌道準位における電子配置を決定しようとしたとき、最も役に立つ定性的な概念が分光化学系列である。

16.5 次の化学種について磁気的な状態（高スピン状態・低スピン状態）を書け： $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。 $\text{O}_h$ 対称性であるという近似のもと、各錯体の LFSEを計算し、配位子場分裂の大きさ $\Delta_o$ と電子対形成エネルギーPを用いて表せ。

16.6 下図3は $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ イオンを含む $\text{FeCl}_3$ の褐色溶液とプルシアンブルー（ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ と近似できる）のナノ粒子懸濁液の紫外可視スペクトルである。示したスペクトルの順番は不明である。それぞれのスペクトルに対応する化合物を答えよ。

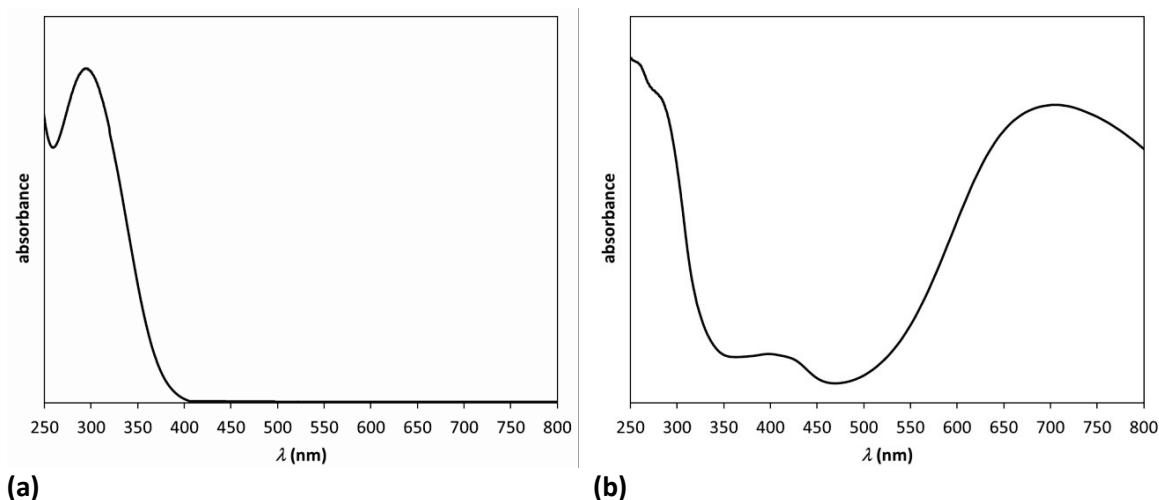


図3.  $\text{FeCl}_3$ と $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ のスペクトル（順不同）